

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 32 b, 3/22
32 b, 3/08

(10)

Offenlegungsschrift 2159915

(21)

Aktenzeichen: P 21 59 915.5

(22)

Anmeldetag: 2. Dezember 1971

(43)

Offenlegungstag: 29. Juni 1972

Ausstellungsriorität: —

(30) Unionspriorität

(32) Datum: 3. Dezember 1970

(33) Land: V. St. v. Amerika

(31) Aktenzeichen: 94834

(54) Bezeichnung: Dauerhaftes Borsilikat-Trübglass

(61) Zusatz zu: —

(62) Ausscheidung aus: —

(71) Anmelder: Corning Glass Works, Corning, N.Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Bahr, H., Dipl.-Ing.; Betzler, E., Dipl.-Phys.; Herrmann-Trentepohl, W., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 4690 Herne und 8000 München

(72) Als Erfinder benannt: Carrier, Gerald Burton; Flannery, James Elwin; Corning, N.Y. (V. St. A.)

DT 2159915

4690 Herne,
Freiligrathstraße 19
Postfach 140
Pat.-Anw. Herrmann-Trentepohl
Fernsprecher: 5 10 13
5 10 14
Telegrammanskript:
Bahrpatente Herne
Telex 08 229 853

Dipl.-Ing. R. H. Bahr
Dipl.-Phys. Eduard Betzler
Dipl.-Ing. W. Herrmann-Trentepohl
PATENTANWÄLTE

8000 München 23,
Eisenacher Straße 17
Pat.-Anw. Betzler
Fernsprecher: 39 80 11
39 80 12
39 80 13
Telegrammanskript:
Babetzpat München
Telex 5 215 360

Bankkonten:
Bayrische Vereinsbank München 852 287
Dresdner Bank AG Herne 7-520 499
Postscheckkonto Dortmund 558 68

Ref.: M 3240 Be/M.
In der Antwort bitte angeben

Zuschrift bitte nach:

München

Corning Glas Works

Dauerhaftes Borsilikat-Trübglass

Trübgläser, die auch als Milchgläser oder Opalgläser bezeichnet werden, sind allgemeine lichtdiffundierende Gläser mit dem Aussehen eines nahezu transparenten Glases bis zu einem lichtundurchlässigen Glas. Die von solchen Gläsern gezeigte Lichtundurchlässigkeit ist im allgemeinen das Ergebnis einer Phasentrennung, wobei eine lichtdiffundierende Phase gleichmäßig über ein transparentes glasiges Gefüge verteilt ist und die lichtdiffundierende Phase einen Brechungsindex aufweist, der von demjenigen des Glases im Gefüge abweicht, so daß eine Lichtstreuung verursacht wird und damit ein Verlust der Durchsichtigkeit des Glases auftritt. Die trübende Phase kann entweder kristallin oder amorph und entweder kontinuierlich oder teilchenförmig verteilt sein. Die das Ausmaß der Trübung oder Dichte des Trübglasses beeinflussenden Faktoren umfassen die reaktiven Brechungs-Indices

der trübenden Phase und des Glasgefüges sowie die Größe, Form, Anzahl und Verteilung der die trübende Phase ausmachenden Teilchen.

Die Herstellung von Trübgläsern umfaßt den Einschluß sogenannter trübender Agenzien in das Glasgemenge, welche eine Verbindung bilden, die in der Glasschmelze löslich aber von ihr beim Abkühlen des Glases oder bei weiterer Wärmebehandlung in der Phase trennbar sind. Trübende Agenzien, die sich für die Herstellung von Trübglassgegenständen aus üblichen Soda-Kalk-Gläsern eignen, sind bekannt und umfassen Metallchloride, -fluoride, -sulfate und Phosphatsalze; jedoch zeigt der sich ergebende Glasgegenstand üblicherweise eine verhältnismäßig starke Wärmeausdehnung der Soda-Kalk-Gläser mit Wärmeausdehnungskoeffizienten in der Größenordnung von $90 \times 10^{-7} /^{\circ}\text{C}$ im Durchschnitt über den Bereich von 20° bis 300°C . Wegen dieser ziemlich hohen Wärmeausdehnung haben solche Glasgegenstände keine angemessene thermische Schlagfestigkeit, um sie beispielsweise als Ofengut verwenden zu können. Infolgedessen werden Borsilikat-Gläser mit durchschnittlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten im Bereich von 25 bis $50 \times 10^{-7} /^{\circ}\text{C}$, die eine wesentlich bessere Wärmeschlagfestigkeit aufweisen, gewöhnlich zur Herstellung von Glasware verwendet, die bei hohen Temperaturen oder bei wechselnden Temperaturen benutzt werden sollen.

Borsilikat-Trübgläser der beschriebenen Art sind an sich bekannt. So beschreibt beispielsweise US-PS 3 275 492 einige dieser Borsilikatgläser und ein Verfahren zu ihrer Herstellung, das zur Erzeugung von Opalglasware benutzt werden kann und eine gute thermische Schlagfestigkeit innerhalb eines breiten Bereiches von Trübungsdichten aufweist. Solche Gläser enthalten allgemein ein trübendes Mittel aus

der Gruppe von ZnO, MgO, CaO, BaO, NiO, CoO, MnO und CuO sowie ein wahlweises Sekundärchlorid- oder Sulfat-Trübungsmittel und besitzen gute Verarbeitungseigenschaften für übliche Schmelz- und Formvorgänge. Jedoch hat sich gezeigt, daß diese Trübgläser eine unter der optimalen chemischen Dauerhaftigkeit liegende Dauerhaftigkeit aufweisen, wenn sie mit bestimmten Lösungen in Berührung kommen. Ein Grund für diese geringe Dauerhaftigkeit liegt vermutlich in der Kontinuität der getrennten trüben Phase, welche im allgemeinen dem chemischen Angriff stärker unterliegt als das umgebende Borsilikatglasgefüge. Wenn die getrennte Phase in dem angreifenden Medium stark löslich ist, führt die Stetigkeit innerhalb dieser Phase zu Ätzbahnen welche dem Medium erlauben, tief in das Glas einzudringen. Die schlechte Dauerhaftigkeit kann ein Problem werden, beispielsweise bei Ofenware, bei der das tiefe Eindringen von Lebensmittel- oder Reinigungsmittellösungen bei erhöhten Temperaturen zu einer Verfärbung oder ^{einem} Fleckigwerden führen kann. Wenn jedoch die getrennte oder lösbare Phase nicht stetig ist, sondern vielmehr in der Form getrennter Tropfen mit wenig oder keiner Verbindung vorliegt, dann kann das angreifende Medium nur die Tropfen in der Nähe der Oberfläche auslaugen oder ausätzen und das tiefe Eindringen infolge chemischen Angriffs kann vermieden werden.

Durch die Erfindung wurde ein Bereich von Glaszusammensetzungen gefunden, innerhalb dessen trübe Borsilikatgläser mit wesentlich besserter chemischer Dauerhaftigkeit, niedriger Wärmeausdehnung und breitem Bereich der Trübung von beinahe Durchsichtigkeit bis zu dichtem Weiß hergestellt werden können. Die verbesserte chemische Dauerhaftigkeit dieser Gläser ist das Ergebnis einer sehr fein verteilten, hochdiskontinuierlichen trübenden Phase, die gleichmäßig über das Grundglasgefüge verteilt ist und

wirksam das tiefe Eindringen auslaugender oder ätzender Lösungen in das Glas und damit ein Fleckigwerden oder Verfärbten des Glases verhindern kann. Es hat sich gezeigt, daß eine derartige hochdiskontinuierliche trübende Phase erzielbar ist durch Einbau geringer Mengen wenigstens eines Metalloxides aus der Gruppe von MoO_3 , WO_3 und As_2O_3 in das Glasgemenge. Es hat sich gezeigt, daß diese Oxidzusätze wirksam bei der Verbesserung der chemischen Dauerhaftigkeit über einen ziemlich breiten Bereich von Borsilikat-Trübglass-Zusammensetzungen sind.

Die Erfindung soll im folgenden anhand der Beschreibung von Ausführungsbeispielen und der Zeichnung näher erläutert werden.

Fig. 1 ist eine Elektronenmikrographie eines Querschnittes durch ein übliches Borsilikat-Trübglass, in welchem die trübende Phase als eine Reihe miteinander verbundener unregelmäßig geformter Tropfen erscheint, die über den Querschnitt gestreut sind, während

Fig. 2 eine Elektronenmikrographie eines Querschnittes eines Borsilikat-Trübglasses gemäß der vorliegenden Erfindung wiedergibt, indem die trübende Phase als eine Anzahl kleiner, nicht miteinander verbundener Tropfen erscheint, die vorherrschend Kugelform aufweisen.

Borsilikat-Trübglasser, die erfolgreich gemäß der vorliegenden Erfindung behandelt werden können, bestehen im wesentlichen in Gewichtsprozent auf Oxidbasis, berechnet aus dem Gemenge, aus 70 - 80% SiO_2 , 8-15% B_2O_3 , 0-10% Alkalimetalloxide aus der Gruppe Na_2O , Li_2O und K_2O , 0-15% zweiwertiger Metalloxide aus der Gruppe ZnO , MgO ,

VaO, BaO, NiO, CoO, MnO und CuO, 0-5 % Oxide aus der Gruppe TiO₂ und ZrO₂ und 0-3 % Al₂O₃. Darüber hinaus können bis zu 3 % üblicher Glasfärbemittel, wie Cr₂O₃, V₂O₅ und MnO₂ vorhanden sein.

Der wesentliche Bestandteil für die Zwecke der Verbesserung der chemischen Dauerhaftigkeit von Borsilikat-Trügrundgläsern der oben beschriebenen Art ist offenbar ein Oxid oder eine Kombination von Oxiden aus der Gruppe MoO₃, WO₃ und As₂O₃. Diese Oxide sollten in Menge insgesamt von wenigstens 0,2 Gew.% des Gemenges und vorzugsweise zwischen ca. 1 bis 2 Gew.% des Gemenges vorwiegen. Mengen über 3 Gew.% erscheinen nicht besonders förderlich bei der Verbesserung der chemischen Dauerhaftigkeit des Endglases zu sein und tragen nur beträchtlich zu Kosten erhöhungen des Gemenges bei. Der exakte Mechanismus, nach dem diese Oxide zur Herstellung einer stark diskontinuierlichen trübenden Phase mit entsprechender Verbesserung der chemischen Dauerhaftigkeit wirken, ist noch nicht endgültig bekannt, jedoch wird im Augenblick angenommen, daß sie die Oberflächenspannungen des Matrixglases und/oder der trübenden Phase derart beeinflussen, daß die Bildung der trübenden Phase in Form kleiner diskontinuierlicher Tropfen begünstigt wird.

Unter den Gläsern, die gemäß der vorliegenden Erfindung zu bevorzugen sind, sind diejenigen, die im wesentlichen in Gewichtsprozent auf Oxidbasis, berechnet aus dem Gemenge, bestehen aus ca. 72-76% SiO₂, 9-14% B₂O₃, insgesamt 1-6% Alkalimetalloxide aus der Gruppe Na₂O, K₂O und Li₂O, insgesamt 3-9% zweiwertiger Metalloxide aus der Gruppe ZnO, MgO und CaO, 0-1,5% Al₂O₃, 0-0,5% ZrO₂, 0,5-2,0% TiO₂ und insgesamt 1-2% Oxide aus der Gruppe MoO₃, WO₃ und As₂O₃. Diese Gläser sind für viele Anwendungsgebiete vorzuziehen

und insbesondere für handelsübliche Ofenware oder Geschirr, weil sie gute mechanische Dauerhaftigkeit mit ausgezeichneter thermischer Schlagfestigkeit und gleichmäßig dichter weißer Trübung vereinigen. Tabelle I enthält Beispiel verschiedener spezifischer Borsilikat-Trübglass Zusammensetzungen gemäß der Erfindung berechnet in Gewichtsprozent auf Oxidbasis aus dem Glasgemenge zusammen mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften dieser Gläser, die nach üblichen und bekannten Verfahren festgestellt worden sind. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) wurden über den Temperaturbereich von 20°C bis 300°C festgestellt.

T a b e l l e I

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
SiO ₂	74,83	77,45	74,96	74,56	74,30	74,30	72,00	73,20	72,40
B ₂ O ₃	12,60	9,07	10,13	12,71	11,80	11,80	10,80	11,30	12,70
ZnO	8,63	8,82	8,76	8,71	8,70	8,20	8,60	8,80	8,70
TiO ₂	0,76	0,78	0,77	0,77	0,77	0,77	-	0,80	3,33
Al ₂ O ₃	0,05	-	-	0,05	1,23	1,63	1,67	-	-
ZrO ₂	0,08	-	-	0,08	0,08	0,08	-	-	-
Li ₂ O	-	2,48	2,46	1,96	1,96	1,96	0,78	2,47	1,96
Na ₂ O	5,05	-	-	-	-	-	5,00	2,01	-
K ₂ O	-	-	1,52	-	-	-	-	-	-
MnO ₃	2,00	1,41	1,40	1,16	1,15	1,15	1,60	1,04	1,40
Oberer Kühlpunkt °C	622	682	663	658	621	590	567	603	634
Untere Entspannungstemperatur °C	592	599	579	598	571	549	537	568	581
Wärmeausdehnung	30,0	29,6	31,7	29,6	29,2	28,8	41,0	38,2	30,6
Dichte	2,330	2,330	2,340	2,313	2,335	2,326	2,400	2,377	2,338

Gläser innerhalb des bevorzugten Bereiches der Zusammensetzungen können allgemein nach üblichen und bekannten Glasverarbeitungsverfahren verschmolzen und verformt werden. So können sie beispielsweise in einem gasbeheizten kontinuierlichen Glasschmelzofen bei Temperaturen von ca. 1450 bis 1600°C erschmolzen werden, wobei die besonderen Schmelzbedingungen für das gegebene Glas aus seinen physikalischen Eigenschaften in üblicher Weise bestimmt werden. Die Gemengebestandteile können auch von üblicher Natur sein, wie es in Tabelle II unten angegeben ist, welche die Gemengebestandteile, die für die Herstellung des Glases nach Beispiel 1 der Tabelle I verwendet werden, aufzeigt.

T a b e l l e II

Supersil 200 Maschensand
 Borsäure
 Zinkoxid
 Titandioxid
 A-1 calziniertes Aluminiumoxid
 Zirkonsilikat
 Molybdäntrioxid
 Natriumkarbonat.

Im allgemeinen sind diese Gläser klar oder schwach trüb nach dem Kühlen aus der Schmelze und werden durch Erwärmen auf eine Temperatur im Bereich von ca. 700 - 780°C für ca. 4 Minuten bis eine Stunde getrübt. Der Trübungsprozeß ist sowohl zeit- als auch temperaturabhängig, so daß bei niedrigeren Temperaturen längere Heizzeiten erforderlich sind, um ein gegebenes Ausmaß der Trübung zu erreichen. Mit Zusammensetzungen, die einen höheren Li₂O-Gehalt aufweisen, erfolgt die Trübung rascher, so daß bei Gläsern mit 3-6% Li₂O Gew.% die Trübung spontan durchschlägt, wenn

das Glas aus der Schmelze abkühlt. Jedoch zeigen diese Gläser die gleichen Phasentrenneigenschaften wie die anderen Gläser gemäß der Erfindung.

Die Wirkung der Zusätze von MoO_3 , WO_3 und/oder As_2O_3 auf die physikalische Verteilung der trübenden Phase wurde durch eine Elektronenmikrographstudie bestimmt, bei der bekannte Borsilikattrübgläser mit Gläsern gemäß der Erfindung verglichen wurden. Ein Glas der Zusammensetzung nach Beispiel 1 Tabelle I, das als Repräsentativ für die Gläser gemäß der Erfindung ausgewählt wurde, wurde mit einem Glas genau der gleichen Zusammensetzung, jedoch ohne Arsen-Molybdän- oder Wolfram-Oxidzusätzen verglichen. Die Ergebnisse zeigen sich graphisch in der Zeichnung, in der Fig. 1 die Mikrographie des bekannten Borsilikattrübglasses darstellt und Fig. 2 das gleiche Glas mit Zusatz von 2 Gew.% MoO_3 wiedergibt. Der weiße Balken bedeutet ein Mikron in beiden Fällen. Aus dem Studium dieser Mikrographien ergibt sich, daß die trübende Phase des Glases gemäß der Erfindung wesentlich weniger kontinuierlich ist als diejenige des Glases nach dem Stande der Technik und außerdem eine merkbar größere Gleichmäßigkeit aufweist. Es handelt sich um eine hochdiskontinuierliche trübende Phase, die offenbar zu der verbesserten chemischen Dauerhaftigkeit dieser Borsilikattrübgläser führt.

Die tatsächliche Dauerhaftigkeit behandelter Borsilikattrübgläser im Vergleich zu den zum Stande der Technik gehörenden Trübgläser wurde bestimmt, indem man die Gläser starken Waschmittellösungen bei erhöhten Temperaturen nach bekannten Verfahren aussetzte. Insbesondere umfaßte das verwendete Verfahren die Vorbereitung einer wässrigen Lösung mit 0,5 Gew.% Super Silax (Warenzeichen) Wasch-

mittel, ein im Handel erhältliches Produkt, und Eintauchen der prüfenden Gläser in die Lösung, während diese auf einer Temperatur von 95°C gehalten wurde. Alle zwei Stunden wurden die Gläser aus der Lösung genommen, getrocknet, mit DY-CHEKTM-Farbstoff behandelt, eine unter diesem Handelsnamen erhältliche eindringende organische Flüssigkeit. Sie blieben fünf Minuten in dieser Flüssigkeit stehen, damit diese eindringen konnte. Dann wurde der Farbstoff entfernt, wobei die Gläser entsprechend der Schwierigkeit der Entfernung des Farbstoffes eingeteilt wurden. Wenn nach dem Abstehen der Farbstoff vollständig mit einem trockenen Tuch entfernt werden kann, kommt das Glas in die Klasse AA, bei Entfernung mit einem feuchten Tuch in die Klasse A, bei Entfernung mit einer Waschmittellösung in die Klasse B, bei Entfernung mit Reinigungspulver in die Klasse C und, wenn die Entfernung überhaupt nicht möglich ist, in die Klasse F. Alle Proben nach Tabelle I waren wenigstens in der Klasse B nach 16-stündiger Reinigungsmittelbehandlung und einige Gläser gemäß der Erfindung gehörten noch zur Klasse AA selbst nach 24 stündiger Behandlung, während ohne Zusätze an MoO₃, As₂O₃ oder WO₃ einige der Zusammensetzungen nach 2-8 Stunden ausfielen. Tabelle III vergleicht bestimmte repräsentative Gläser der Erfindung mit einigen Borsilikat-trübgläsern nach dem Stande der Technik, die keinerlei MoO₃, As₂O₃ oder WO₃ - Zusätze erhielten hinsichtlich der Fleckenbeständigkeit nach 16-stündigem Eintauchen in die oben beschriebene Waschmittellösung bei 95°C.

T a b e l l e III

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
<chem>SiO2</chem>	74,83	77,45	74,96	72,86	74,83	77,85
<chem>B2O3</chem>	12,60	9,07	10,13	12,34	12,60	9,23
<chem>ZnO</chem>	8,63	8,82	8,76	8,46	8,63	8,98
<chem>MgO</chem>	-	-	-	-	-	0,37
<chem>TiO2</chem>	0,76	0,78	0,77	0,75	0,76	0,79
<chem>ZrO2</chem>	0,08	-	-	0,08	0,08	-
<chem>Al2O3</chem>	0,05	-	-	0,84	0,05	-
<chem>Li2O</chem>	-	2,48	2,46	-	-	2,48
<chem>Na2O</chem>	3,05	-	-	2,99	3,05	-
<chem>K2O</chem>	-	-	1,52	-	-	-
<chem>MoO3</chem>	2,0	1,41	1,40	1,68	-	-
Fleckenbeständigkeit (15 Stunden)	A	B	B	AA	F	F

Aus der Tabelle ergibt sich ohne Schwierigkeiten, daß die Gläser nach der Erfindung, die die vorgeschriebenen Zusätze enthalten, eine bessere Fleckenbeständigkeit im Vergleich zu den zum Stande der Technik gehörenden Gläsern aufweisen, wenn man sie den gleichen rigorosen Reinigungs- und Waschbedingungen aussetzt.

Patentansprüche:

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Zusammensetzung für ein Borsilikat-Trübglass mit verbesselter chemischer Dauerhaftigkeit, gekennzeichnet im wesentlichen durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent auf Oxidbasis, berechnet aus dem Gemenge:

	70 - 80 % SiO_2
	8 - 15 % B_2O_3
insgesamt wenigstens	0,2 % Oxide aus der Gruppe MoO_2 , WO_3 und As_2O_3
insgesamt	0 - 10 % Alkalimetallocxide aus der Gruppe Li_2O , K_2O und Na_2O
insgesamt	0 - 15 % zweiwertige Metallocxide aus der Gruppe ZnO , MgO , CaO , BaO , NiO , CoO , MnO und CuO
insgesamt	0 - 5 % Oxide aus der Gruppe ZrO_2 und TiO_2 und
	0 - 3 % Al_2O_3 .

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet, durch

	ca. 72 - 76 % SiO_2
	9 - 14 % B_2O_3
	0 - 1,5% Al_2O_3
insgesamt	1 - 6 % Alkalimetallocxide aus der Gruppe Li_2O , K_2O und Na_2O
insgesamt	3 - 9 % zweiwertige Metallocxide der Gruppe ZnO , MgO und CaO
	0 - 0,5% ZrO_2

0,5 - 2,0 % TiO_2 und
insgesamt wenigstens 0,2 % Oxide aus der Gruppe MoO_3 ,
 WO_3 und As_2O_3 .

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt an Oxiden aus der Gruppe MoO_3 , WO_3 und As_2O_3 ca. 3 Gew.% des Gemenges nicht überschreitet.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt an Oxiden aus der Gruppe MoO_3 , WO_3 und As_2O_3 zwischen ca. 1 und 2 Gew.% des Gemenges liegt.

14
Leerseite

32b 3-22. AT: 2.12.1971 UT: 29.6.1972

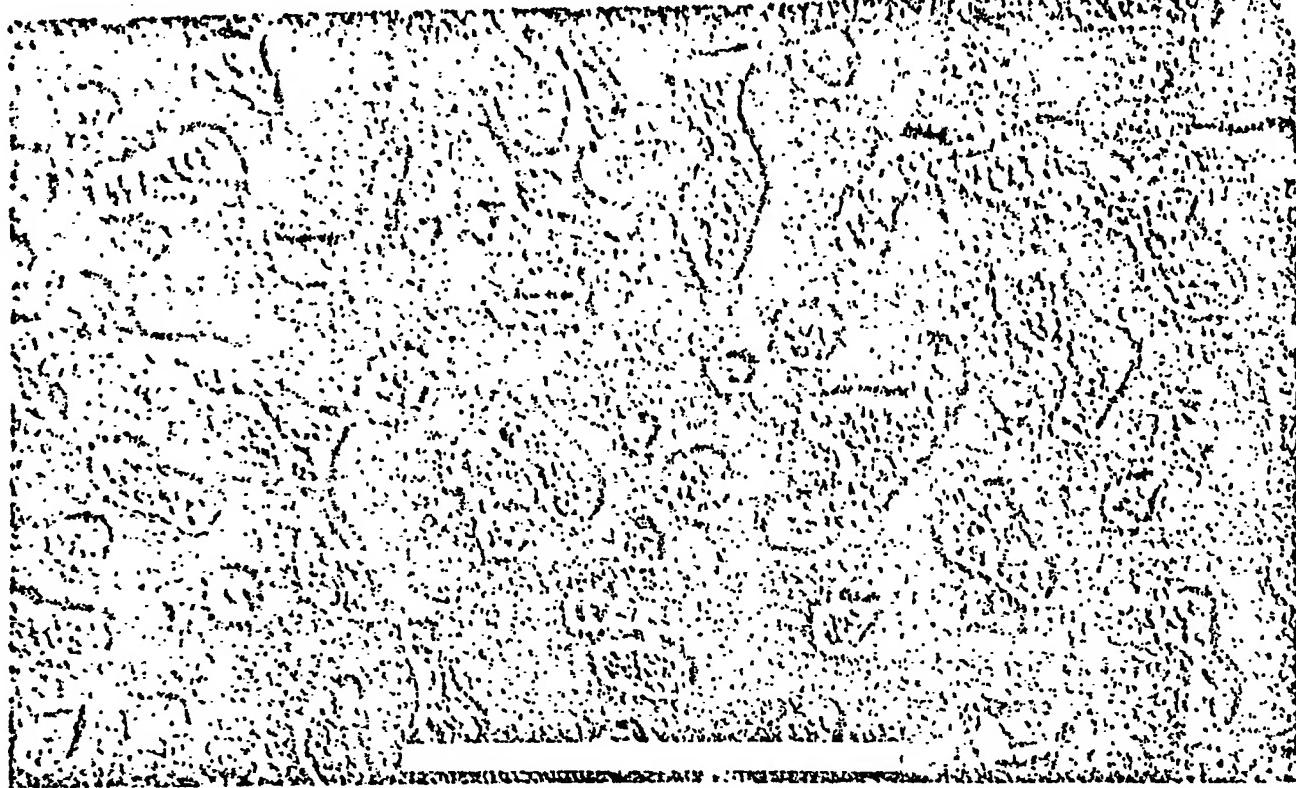


Fig. 1



Fig. 2

209827/0892

ORIGINAL INSPECTED

INVENTORS